

Rec'd PCT/PTO 10 DEC 2004

508, 104

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
18 décembre 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/104331 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08L 95/00

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/01706

(22) Date de dépôt international : 6 juin 2003 (06.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/07088 10 juin 2002 (10.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CONSUMER SPECIALTIES LIMITED [GB/GB];  
Oak House, Reeds Crescent, WATFORD WD24 4QP (GB).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **OR-  
ANGE, Gilles** [FR/FR]; 7, Villa du Bois Joli, F-95230  
SOISY SOUS MONTMORENCY (FR). **JOUBERT,  
Daniel** [FR/FR]; 26 Hameau du Bois du Luddé,  
F-60500 VINEUIL SAINT FIRMIN (FR). **REIG  
SANCHEZ-GIRON, Francisco** [ES/ES]; Trias i Giro,  
21-25, 08034 BARCELONE (ES).

(74) Mandataire : **ANDRIEU, Isabelle**; RHODIA SER-  
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la  
Haie-Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BITUMEN COMPOSITIONS, SAID COM-  
POSITIONS AND USES THEREOF

(54) Titre : PROCEDE POUR AMELIORER LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE COMPOSITIONS DE BITUME  
CES COMPOSITIONS ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns a method for improving physico-chemical properties of bitumen compositions, as well as  
novel bitumen compositions with improved properties and uses thereof in a method for preparing hot bituminous mixtures or in a  
method for preparing cold bituminous mixtures.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé pour améliorer les propriétés physico-chimiques de compositions de bi-  
tume ainsi que de nouvelles compositions de bitume aux propriétés améliorées et leurs utilisations dans un procédé de préparation  
d'enrobés bitumeux à chaud ou dans un procédé de préparation d'enrobés bitumeux à froid.

WO 03/104331 A1

**PROCEDE POUR AMELIORER, LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE  
COMPOSITIONS DE BITUME, CES COMPOSITIONS ET LEURS UTILISATIONS**

- 5 La présente invention concerne un procédé pour améliorer les propriétés physico-chimiques de compositions de bitume ainsi que de nouvelles compositions de bitume aux propriétés améliorées et leurs utilisations dans un procédé de préparation d'enrobés bitumeux à chaud ou dans un procédé de préparation d'enrobés bitumeux à froid.
- 10 Il est connu d'utiliser les matériaux de type bitume, tels que l'asphalte et la malthe pour les chaussées, les matériaux de toitures, divers revêtements, le mortier et le coulage.

Des compositions de bitume ont été préparées en ajoutant des additifs adéquats tels que des agrégats ou des charges aux matériaux de type bitume mentionnés ci-dessus.

- 15 Toutefois, de telles compositions présentent de nombreux inconvénients lorsqu'elles sont utilisées en tant que telles pour différentes applications : on peut citer notamment une sensibilité importante à la température, adhérence faible vis à vis des agrégats, propriétés médiocres à basses températures, faible résistance à l'abrasion, faible résistance aux chocs.
- 20 Ainsi dans le cas d'une chaussée de route, les constituants principaux sont des enrobés bitumineux qui sont constitués de 95 % en masse de granulés et de 5 % en masse de bitume qui sert de liant.
- Le rôle de ce liant est prépondérant sur les propriétés de la route qui est soumise à trois types de contraintes d'origine mécanique : fracture thermique, fatigue et orniérage.
- 25 A basse température (environ  $-20^{\circ}\text{C}$ ), le liant, c'est à dire le bitume, vitrifie et devient cassant. Il peut alors de former de longues fissures transversales dues aux contraintes thermiques (fractures thermiques) qui sont des microfissures à cause de l'hétérogénéité du matériau.

A plus haute température (environ 0° C), la chaussée peut toujours se fissurer sous l'effet de la fatigue. Il en résulte une multitude de fissures principalement longitudinales interconnectées.

- Enfin, à des températures plus élevées (environ 50°C), les charges répétées créées par les véhicules sur la chaussée contribuent à former des ornières.

Le liant assure en outre l'imperméabilisation de la chaussée, protégeant ainsi les soubassements de la route.

- Les principales caractéristiques demandées à la route et donc à la composition de bitume qui sert de liant sont donc :
- une bonne résistance aux fissurations à basse température (typiquement - 30° C),
  - une faible déformation à haute température (typiquement + 60° C).
  - une bonne résistance à la fatigue pour améliorer la durabilité.

15

Il est aussi connu d'améliorer les propriétés du bitume en effectuant des ajouts appropriés.

- Ainsi, en ajoutant un composant de caoutchouc, la sensibilité à la température est réduite et l'adhérence du liant vis à vis des agrégats et la résistance à l'abrasion sont plus grandes; de plus on améliore remarquablement les propriétés du bitume à basse température, ainsi on fournit par exemple de la flexibilité, de même, les propriétés à hautes températures sont améliorées : ainsi on améliore la stabilité de forme et la résistance aux chocs.

25

De manière conventionnelle, à titre de caoutchouc pour obtenir une telle composition de bitume modifiée, on utilise principalement du caoutchouc naturel ou un caoutchouc de copolymère styrène-butadiène à l'état solide ou à l'état de latex.

- Toutefois, lorsqu'on utilise un caoutchouc à l'état solide, la fusion au sein d'un matériau de type bitume nécessite de chauffer pendant une longue période, et des problèmes surviennent, comme la dégradation du composant de caoutchouc et du matériau de bitume.

30

En revanche, un caoutchouc à l'état de dispersion aqueuse de polymère (latex) peut facilement être mélangé avec un matériau de type bitume. Du point de vue de la maniabilité et du temps de mélange, les latex de caoutchouc sont généralement utilisés.

5 Toutefois, lorsqu'on ajoute une dispersion aqueuse de polymère (latex) de caoutchouc naturel à de l'asphalte, la viscosité s'accroît dans le temps comme si tout le système se gélifiait, entraînant des problèmes de mise en oeuvre.

De plus, lorsqu'une dispersion aqueuse de polymère (latex) de caoutchouc est ajoutée à du bitume qui a été fondu à haute température, dans le cas le plus fréquent de réalisation d'enrobés bitumeux à chaud, qui consiste à épandre à chaud un mélange des divers  
10 constituants (gravier et bitume), on observe une génération brutale de vapeur, laquelle peut présenter un danger pour les utilisateurs.

De plus, lorsqu'une dispersion aqueuse de polymère (latex) de caoutchouc est ajouté à du bitume dans une émulsion de bitume dans l'eau (60-70 % de bitume) qui est épandue sur la route avant d'épandre les granulats comme c'est le cas dans la réalisation d'enrobés « à  
15 froid », le latex apporte une quantité d'eau supplémentaire qui perturbe la réalisation de l'enrobé à froid.

La présente invention a été mise au point afin de résoudre les problèmes mentionnés plus haut.

20 Un des buts de la présente invention est de fournir un procédé pour améliorer les propriétés des compositions de bitume qui ne présente pas les inconvénients mentionnés ci-dessus.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour améliorer les  
25 propriétés rhéologiques et mécaniques des compositions de bitume.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour améliorer les propriétés mécaniques des compositions de bitume aux basses températures.

30 Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour améliorer les propriétés des compositions de bitume qui soit plus facile à mettre en oeuvre et moins risqué d'un point de vue sécurité à la fois dans la préparation d'enrobés de bitume à chaud et dans la préparation des émulsions de bitume à froid .

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour améliorer les propriétés des compositions de bitume qui présente des facilités de stockage et une bonne redispersibilité des additifs utilisés dans les compositions de bitume.

5

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet un procédé pour améliorer les propriétés physico-chimiques du bitume caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de poudre de polymère dont la granulométrie est comprise entre 1 et 150  $\mu\text{m}$  à la composition de bitume.

10 La présente invention concerne également une composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'enrobés à chaud qui met en œuvre la composition de bitume de l'invention.

15 La présente invention concerne également un procédé de préparation d'enrobés à froid qui met en œuvre la composition de bitume de l'invention.

La présente invention concerne tout d'abord un procédé pour améliorer les propriétés physico-chimiques du bitume, caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de poudre de polymère dont la granulométrie est comprise entre 1 et 150  $\mu\text{m}$  à la composition de bitume.

20

La composition pulvérulente de polymère filmogène insoluble dans l'eau utilisée dans le procédé de l'invention peut être préparée par toutes les méthodes de préparation de poudres redispersables de polymères connues par l'homme de l'art dans le domaine de la construction.

25

Ainsi, le polymère filmogène est préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, qui peut être choisi parmi : le styrène, le butadiène, les esters acryliques et/ou méthacryliques d'alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , les esters vinyliques, l'acrylamide et/ou le méthacrylamide, et leurs dérivés alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ . De préférence, la composition peut comprendre, à titre de monomères à insaturation éthylénique, le styrène et le butadiène.

30

De plus, un monomère ayant un ou des groupe(s) fonctionnel(s) peut être inclus à titre de monomère additionnel. D'une manière générale, les polymères filmogènes sous forme de dispersion aqueuse (latex) ou sous forme de poudres redispersables ne sont pas stables à la polymérisation ou au stockage si elles ne présentent pas de groupements hydrophiles anioniques à la surface des particules.

C'est la raison pour laquelle on introduit ces groupements pendant la polymérisation en émulsion en ajoutant des monomères fonctionnalisés.

Des exemples de groupes fonctionnels comprennent les groupes carboxy, anhydride d'acide, hydroxy, amide, amino et glycidyle, et, parmi ceux-ci, on préfère les groupes carboxy.

Des exemples de monomères ayant un ou des groupe(s) carboxy comprennent les acides mono- ou poly- carboxyliques à insaturation éthylénique. Parmi les monoacides carboxyliques à insaturation éthylénique, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, ou leur mélange. A titre d'exemple d'acide polycarboxylique à insaturation éthylénique, on peut citer les diacides carboxyliques à insaturation éthylénique notamment l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide mésaconique, l'acide glutaconique ou leurs mélanges.

Des exemples de monomères ayant un ou des groupe(s) amide comprennent les alkylamides d'acides carboxyliques insaturés éthyléniques, tel que le méthacrylamide, le N-méthylol méthacrylamide, le diacétone acrylamide, l'éthacrylamide, le crotonamide, l'itaconamide, le méthylitaconamide et le monoamide d'acide maléique ; des exemples de monomères ayant un ou des groupe(s) amine comprennent l'aminoéthyle (méth)acrylate, le diméthylaminoéthyle (méth)acrylate, le  $\beta$ -aminoéthyle éther de vinyle et le diméthylaminoéthyle éther de vinyle ; des exemples de monomères ayant un ou des groupe(s) glycidyle comprennent les esters de glycidyle d'acides carboxyliques insaturés éthyléniques, tel que le (méth)acrylate de glycidyle ; des exemples de monomères ayant à la fois un ou des groupe(s) amine et un ou des groupe(s) amide comprennent les aminoalkylamides d'acides carboxyliques insaturés éthyléniques, tel que l'aminoéthylacrylamide, le diméthylaminométhyl-méthacrylamide et le méthylaminopropylméthacrylamide ; et des exemples de monomères ayant un ou des groupe(s) glycidyle comprennent les esters de glycidyle d'acides carboxyliques insaturés éthyléniques, tel que le (méth)acrylate de glycidyle. Ces monomères ayant un ou des

groupe(s) fonctionnels peuvent être utilisés seuls, ou bien deux ou plusieurs monomères peuvent être utilisés en combinaison.

Parmi ces monomères additionnels, les acides carboxyliques insaturés éthyléniques sont préférés.

- 5   Avantageusement, le polymère filmogène utilisé dans l'invention est préparé à partir des monomères styrène, butadiène, et acide acrylique.

- De préférence, le polymère filmogène est préparé par polymérisation d'un mélange de monomères, comportant 92 à 99,9 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, et 0,1 à 8 %, et plus particulièrement 2 à 5 % en poids d'au moins un monomère à fonction carboxylique.
- 10

- Les proportions et la nature des monomères à insaturation éthylénique utilisés dans la polymérisation sont choisies par l'homme du métier de façon à obtenir une température de transition vitreuse adaptée à l'utilisation visée.
- 15

- Ainsi, dans la présente invention, les proportions et la nature des monomères utilisés sont choisies de façon à obtenir une température de transition vitreuse du polymère obtenu comprise entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $35^{\circ}\text{C}$ .
- 20   De préférence, les proportions et la nature des monomères utilisées sont choisies de façon à obtenir une température de transition vitreuse comprise entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $5^{\circ}\text{C}$ .
- De manière encore plus préférentielle, les proportions et la nature des monomères utilisées sont choisies de façon à obtenir une température de transition vitreuse comprise entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $1^{\circ}\text{C}$ .

25

- La raison de cette sélection vient du fait que les propriétés mécaniques à froid, c'est à dire à une température voisine de  $-30^{\circ}\text{C}$ , de la composition de bitume dans laquelle on a incorporé une quantité suffisante de poudre de polymère selon le procédé de l'invention, sont nettement améliorées lorsque ledit polymère présente une température de transition vitreuse comprise dans la gamme de température visée.
- 30

La poudre de polymère de la présente invention peut être obtenue en opérant une polymérisation en émulsion des monomères mentionnés ci-dessus dans un milieu aqueux, ce qui conduit à l'obtention d'une dispersion aqueuse de polymère (latex), puis en éliminant l'humidité du latex obtenu.

- 5 Une telle polymérisation est habituellement mise en oeuvre en présence d'un émulsifiant et d'un initiateur de polymérisation.

Les monomères peuvent être introduits en mélange, ou séparément et simultanément, dans le milieu réactionnel, soit avant le début de la polymérisation en une seule fois, soit au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

- 10 En tant qu'agent émulsifiant, on met en oeuvre généralement les agent anioniques classiques représentés notamment par les sels d'acides gras, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfates, les alkylarylsulfonates, les arylsulfates, les arylsulfonates, les sulfosuccinates, et les alkylphosphates de métaux alcalins. Ils sont employés à raison de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total des monomères.

- 15 L'initiateur de polymérisation en émulsion, qui est hydrosoluble, est représenté plus particulièrement par les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de tertiobutyle, et par les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, et le persulfate d'ammonium. Il est employé en quantités comprises entre 0,05 et 2 % en poids par rapport au poids total des monomères.

- 20 En fonction de l'initiateur mis en oeuvre, la température de réaction est généralement comprise entre 0 et 100°C, de préférence entre 50 et 80 °C.

On peut utiliser un agent de transfert dans les proportions allant de 0 à 3 % en poids par rapport au poids total des monomères, généralement choisi parmi les mercaptans tels que le n-dodécylmercaptan, le tertiododécylmercaptan, le tertiobutylmercaptan, et leurs esters

- 25 comme le méthylmercaptopropionate, le cyclohexène, les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, et le tetrachlorure de carbone.

La taille des particules de l'émulsion de polymère filmogène peut être comprise entre 0,02 et 5 µm, et de préférence entre 0,08 et 1 µm.

- 30 Concernant le procédé de polymérisation par émulsion et les conditions de celle-ci, il n'existe pas de limite particulière et la polymérisation par émulsion peut être opérée en utilisant des procédés et des conditions conventionnels connus de l'homme de l'art.



Lors de la mise en œuvre de la polymérisation en émulsion, outre l'initiateur de polymérisation, l'émulsifiant et l'agent de transfert de chaînes mentionnés plus haut, un agent chélatant, un ajusteur de pH, un électrolyte ou équivalent, peuvent en outre être utilisés, si nécessaire.

5

Dans la présente invention, en ce qui concerne les procédés d'élimination de l'humidité du latex polymère permettant d'obtenir une poudre sous forme sèche, on peut mentionner les procédés de séchage par pulvérisation, les procédés de séchage par flux moyen et les procédés de lyophilisation et de séchage sous vide. Parmi ceux-ci, les procédés de séchage par pulvérisation sont particulièrement préférés en termes d'efficacité et de coût de production. Le séchage par pulvérisation est généralement mis en œuvre à 50-170 °C, de préférence à 70-120 °C, en utilisant un appareil, tel qu'un atomiseur à double buse hydraulique, un atomiseur à buse de pression ou un atomiseur à disque rotatif.

Les conditions du séchage par pulvérisation, telles que la température d'entrée, la température de sortie, le flux d'air et le débit, sont choisies de manière appropriée en fonction du type, de la composition, de la température de transition vitreuse et du rapport à la teneur totale en solides du latex.

En ce qui concerne la poudre de polymère utilisée dans la présente invention, le diamètre de particules est compris entre 1 et 150  $\mu\text{m}$ , et de préférence entre 50 et 150  $\mu\text{m}$ . Lorsque le diamètre de particules de la poudre polymère est inférieur à 1  $\mu\text{m}$ , la manipulation de la poudre devient difficile, ce qui conduit à une faible maniabilité lors de l'application. En revanche, lorsque le diamètre est supérieur à 150  $\mu\text{m}$ , elle démontre une redispersibilité plus faible.

25

Ainsi, dans le but de produire une poudre de polymère particulièrement adaptée à la présente invention, il est préférable d'utiliser un procédé de préparation de la poudre tel que décrit dans le document WO 99/38917 incorporé par référence.

En résumé ce procédé consiste à éliminer l'eau d'une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène insoluble dans l'eau (B) comme décrit ci-dessus, comprenant en outre des quantités adaptées de polypeptide (A), éventuellement d'acide aminé (D), de protéine partiellement ou totalement hydrosoluble (E) ou de leur mélange, de composé hydrosoluble (C) et de charge minérale (F),

30

ledit polymère filmogène étant préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé à fonction carboxylique.

- 5 Le résidu sec ainsi obtenu, peut être, facultativement, broyé ou désaggloméré en une poudre de granulométrie désirée.

Toutes les définitions des constituants (A), (C), (D), (E), (F) ainsi que les quantités mises en jeu et les conditions de préparation sont précisées dans ce document WO 99/38917 incorporé par référence.

10

Le polypeptide (A) est incorporé dans une quantité comprise entre 2 à 40 parties en poids pour 100 parties en poids de poudre de polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé à fonction carboxylique,

- 15 ledit polypeptide (A) contenant de 2 à 100 acides aminés.

Par polypeptide, il est entendu une molécule formée de l'enchaînement d'au moins deux acides aminés. Dans le cadre de la présente invention, le polypeptide (A) contient de 2 à 100 acides aminés, et de préférence, de 4 à 50 acides aminés.

- 20 Le polypeptide (A) entrant dans la composition selon l'invention est au moins partiellement hydrosoluble. Avantageusement, la partie hydrosoluble du polypeptide (A) peut représenter au moins 2 parties en poids par rapport au polymère.

- 25 Les acides aminés constitutifs du polypeptide, peuvent être choisis parmi tous les acides aminés naturels et/ou synthétiques. Ils sont choisis notamment parmi l'alanine, l'arginine, l'asparagine, l'acide aspartique, la cystéine, l'acide glutamique, la glycine, l'histidine, l'isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la proline, la sérine, la thréonine, le tryptophane, la tyrosine, la valine, et leurs dérivés.

Par dérivés des acides aminés constitutifs du polypeptide, on désigne plus particulièrement les sels hydrosolubles ou hydroalcalisolubles des acides aminés. Il peut s'agir par exemple de sels de sodium, de potassium, et d'ammonium.

- 30 On peut citer par exemple le glutamate de sodium, l'aspartate de sodium, et l'hydroxyglutamate de sodium.

La poudre de polymère peut éventuellement, en outre, comprendre au moins un composé hydrosoluble (C). Ce composé peut être choisi parmi les sucres et leurs dérivés, et les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles. Plus particulièrement le composé (C) est un solide.

- 5 Lorsque le composé (C) est choisi parmi les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles, pour 100 parties en poids de poudre de polymère filmogène (B), la composition pulvérulente selon l'invention peut comprendre, de 5 à 20 parties en poids, de préférence de 5 à 15 parties en poids, et encore plus préférentiellement entre 2 et 10 parties en poids de composé hydrosoluble (C).
- 10 Les polyélectrolytes peuvent être de nature organique, issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante :



formule dans laquelle  $R_i$ , identiques ou différents, représentent H,  $CH_3$ ,  $CO_2H$ ,  $(CH_2)_n$   $CO_2H$  avec  $n = 0$  à 4.

- A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, et crotonique.
- 20

Conviennent également à l'invention, les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces monomères et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme les alcools vinyliques et les amides copolymérisables comme l'acrylamide et le méthacrylamide. On peut également citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl éther et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits dans l'encyclopédie KIRK-OTHMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3 ème édition - Wiley interscience publication - 1982.

25

- 30 Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible. La masse moléculaire en poids des polyélectrolytes est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole. De préférence, elle est comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

Le composé hydrosoluble (C) peut également être choisi parmi les sucres et leurs dérivés, seul ou en mélange. Conviennent à ce titre les oses (ou monosaccharides), les osides, les polyholosides fortement dépolymérisés. On entend des composés dont la masse moléculaire en poids est plus particulièrement inférieure à 20 000 g/mole.

- 5 Parmi les oses on peut mentionner les aldoses tels que le glucose, le mannose, le galactose, le ribose, et les cétooses tels que le fructose.

Les osides sont des composés qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules d'oses entre elles ou encore de molécules d'oses avec des molécules non glucidiques. Parmi les osides on préfère les holosides qui sont formés par la réunion de motifs exclusivement glucidiques et plus particulièrement les oligoholosides (ou oligosaccharides) qui ne comportent qu'un nombre restreint de ces motifs, c'est-à-dire un nombre en général inférieur ou égal à 10. A titre d'exemples d'oligoholosides, on peut mentionner le saccharose, le lactose, la cellobiose, le maltose, et le tréhalose.

10 Les polyholosides (ou polysaccharides) fortement dépolymérisés convenables sont décrits par exemple dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", Gaultier-Villars éditeurs, 1987. Plus particulièrement, on met en oeuvre des polyholosides dont la masse moléculaire en poids est plus particulièrement inférieure à 20 000 g/mole.

A titre d'exemple non limitatif de polyholosides fortement dépolymérisés, on peut citer le dextran, l'amidon, la gomme xanthane et les galactomannanes tels que le guar ou la caroube. Ces polysaccharides présentent de préférence un point de fusion supérieur à 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 50 et 500 g/l.

Lorsque le composé hydrosoluble (C) est choisi parmi les sucres et leurs dérivés, pour 100 parties en poids de poudre de polymère filmogène (B), la composition pulvérulente peut comprendre de 7 à 50 parties en poids, et de préférence de 8 à 25 parties en poids de composé hydrosoluble (C).

Bien entendu, il est tout à fait envisageable d'utiliser ces différents types de composés hydrosolubles, c'est-à-dire les sucres et leurs dérivés, et les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles, en combinaison.

30 La composition pulvérulente redispersable peut éventuellement, également, comprendre au moins un acide aminé (D), ou l'un de ses dérivés. L'acide aminé (D) est choisi parmi :

- les acides monoaminés monocarboxylés,
- ou les acides monoaminés dicarboxylés,

- ou les acides diamminés monocarboxylés.

De préférence, l'acide aminé (D) possède une chaîne latérale avec des propriétés acido-basiques, choisi notamment parmi l'arginine, la lysine, l'histidine, l'acide glutamique, l'acide aspartique, et l'acide hydroxyglutamique.

- 5 Les acides aminés (D) précités peuvent également se présenter sous la forme de dérivés de ceux-ci et notamment sous forme de sels hydrosolubles ou hydroalcalisolubles. Il peut s'agir par exemple de sels de sodium, de potassium, et d'ammonium. On peut citer par exemple le glutamate de sodium, l'aspartate de sodium, et l'hydroxyglutamate de sodium. La composition pulvérulente redispersable peut éventuellement, en outre, comprendre au
- 10 moins une protéine partiellement ou totalement hydrosoluble (E), ou une protéine rendue au moins partiellement hydrosoluble par des méthodes connues, qui sont souvent des produits du commerce.

Il pourra s'agir par exemple :

- des protéines provenant des graines protéagineuses notamment celles de pois, de
- 15 féverole, de lupin, de haricot, et de lentille ; des protéines provenant de grains de céréales notamment celles du blé, de l'orge, du seigle, du maïs, du riz, de l'avoine, et du millet ; des protéines provenant des graines oléagineuses notamment celles du soja, de l'arachide, du tournesol, du colza, et de la noix de coco ; des protéines provenant des feuilles notamment de luzerne, et d'orties ; et les protéines provenant d'organes végétaux de
- 20 réserves enterrées notamment celle de pomme de terre, et de betterave,
- des protéines d'origine animale, on peut citer, par exemple, des protéines musculaires notamment les protéines du stroma, et la gélatine; des protéines provenant du lait notamment la caséine, la lactoglobuline ; et les protéines de poissons,
- des protéines produites par des micro-organismes, et de préférence celles qui peuvent
- 25 utiliser notamment de l'amidon, de la cellulose, du dioxyde de carbone, des hydrocarbures, et des alcools, comme source de carbone.

La protéine partiellement ou totalement hydrosoluble (E) est plus particulièrement d'origine animale, de préférence la lactoglobuline.

- Bien entendu, il est possible d'avoir une composition pulvérulente redispersable
- 30 comprenant un mélange d'acide aminé (D) et de protéine (E). Il sera alors nécessaire d'assurer au préalable la compatibilité entre les divers composants de la composition pulvérulente de l'invention.

Une deuxième variante possible issue du document R98015 consiste à mettre en oeuvre une composition pulvérulente comprenant un polypeptide (A) obtenu par hydrolyse chimique ou enzymatique des protéines provenant du soja ou du blé, et un polymère (B) préparé à partir des monomères styrène, butadiène, acide acrylique, et une protéine (E) qui est la lactoglobuline.

- Afin de favoriser la préparation de la poudre et sa stabilité au stockage en évitant l'aggrégation de la poudre ou son mottage, la composition pulvérulente peut comprendre éventuellement, aussi, une charge minérale (F), de granulométrie inférieure à 20  $\mu\text{m}$ .
- 10 Comme charge minérale (F), on recommande d'utiliser une charge choisie notamment parmi la silice, le carbonate de calcium, le kaolin, le sulfate de baryum, l'oxyde de titane, le talc, l'alumine hydratée, la bentonite, et le sulfoaluminate de calcium (blanc satin). Pour 100 parties en poids de poudre de polymère filmogène insoluble dans l'eau (B), la quantité de charge minérale (F) peut être comprise entre 0,5 et 60 parties en poids, de
- 15 préférence entre 10 et 20 parties en poids.
- La charge minérale (F) peut être ajoutée à la dispersion aqueuse de polymère de départ. Toute ou une partie de la charge minérale peut, également, être introduite lors de l'étape de pulvérisation dans le procédé de séchage par atomisation. Il est aussi possible d'ajouter la charge minérale directement à la composition pulvérulente finale, par exemple, dans
- 20 un mélangeur rotatif.
- De préférence, toute ou une partie de la charge minérale peut, également, être introduite lors de l'étape de pulvérisation dans le procédé de séchage par atomisation.
- Selon un mode préféré, on peut introduire, dans la tour d'atomisation, des particules minérales de faible taille, par exemple de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ , en quantité telle, qu'à la sortie
- 25 de l'atomiseur la composition pulvérulente présente une teneur en particules de l'ordre de 10 % en poids.

L'intérêt d'utiliser cette poudre de polymère particulière est qu'elle est très stable au stockage, très maniable, elle est très fluide, elle ne motte pas et elle se redisperse

30 particulièrement bien dans les compositions de bitume, ce qui facilite la mise en oeuvre des procédés de préparations des compositions de bitumes aux performances améliorées et des procédés de préparation des enrobés bitumeux « à chaud » et des enrobés bitumeux « à froid ».

La poudre de polymère doit être ajoutée dans la composition de bitume dans une quantité suffisante.

Par quantité suffisante, on entend au sens de la présente invention, une quantité suffisante  
5 pour améliorer sensiblement les propriétés physico-chimiques des compositions de bitume.

D'une manière générale la quantité de poudre de polymère introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,5 et 20% en poids de poudre sèche par rapport au poids de  
10 la composition de bitume. De préférence, cette quantité est comprise entre 0,5 et 10% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume. De manière encore plus préférentielle, cette quantité est comprise entre 0,5 et 3% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume.

15

Il faut noter que des exemples de bitumes auxquels la poudre de polymère de la présente invention peut être ajoutée comprennent les bitumes naturels, les pyrobitumes et les bitumes artificiels. Des bitumes particulièrement préférés sont ceux utilisés pour les chaussées, tels que l'asphalte ou la malthe. De manière encore plus préférentielle on  
20 utilise l'asphalte.

Deux modes de réalisation sont possibles pour l'incorporation de la poudre de polymère dans la composition de bitume.

25 Le premier mode de réalisation concerne un procédé pour améliorer les propriétés physicochimiques de la composition de bitume comprenant les étapes suivantes :

1-on chauffe la composition de bitume à une température comprise entre 140 et 190°C ;

2-on ajoute une quantité suffisante de poudre de polymère dont la granulométrie est comprise entre 1 et 150  $\mu\text{m}$  à la composition de bitume de l'étape 1 sous agitation.

30

La présente invention concerne également une composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

## 15

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'enrobés à chaud qui met en œuvre la composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé ci-dessus.

5 Ce procédé comprend une étape supplémentaire au procédé précédent qui consiste à ajouter sous agitation et à une température comprise entre 140 et 190°C les agrégats dans la composition de bitume.

10 Le deuxième mode de réalisation possible pour l'incorporation de la poudre de polymère dans la composition de bitume s'effectue à température ambiante. Il s'agit d'un procédé de préparation d'enrobés « à froid »

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- 1- On incorpore une quantité suffisante de poudre de polymère dans une émulsion de bitume sous agitation à température ambiante ;
- 15 2-on épand l'émulsion obtenue à l'étape 1 sur une route pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape 1;
- 3-on épand les agrégats et charges au-dessus de la couche obtenue à l'étape 2 sous forme d'une couche uniforme;
- 4-on casse l'émulsion de bitume.

20

Par quantité suffisante, on entend au sens de la présente invention, une quantité suffisante pour améliorer sensiblement les propriétés physico-chimiques des compositions de bitume.

25 D'une manière générale la quantité de poudre de polymère introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,5 et 20% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume. De préférence, cette quantité est comprise entre 0,5 et 10% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume. De manière encore plus préférentielle, cette quantité est comprise entre 0,5 et 3% en poids de poudre  
30 sèche par rapport au poids de la composition de bitume.



Exemples

La présente invention va être explicitée plus en détail par référence aux exemples ci-après. Il faut noter que les termes “ parties ” et “ % ” apparaissant dans les exemples correspondent à des “ parties en poids ” et à des “ % en poids ”, respectivement, en l'absence de précisions particulières.

**EXEMPLES****Exemple A : préparation d'une composition de bitume****1) préparation de la poudre de polymère**

On prépare une phase liquide ayant la composition suivante :

- 76% en poids sec de Latexia300 par rapport au poids total de la poudre sèche ;
- 9% en poids de glutamate par rapport au poids total de la poudre sèche ;
- 1% d'eau .

15

Le Latexia300 est un latex commercialisé par la société RHODIA qui a été synthétisé selon le procédé décrit dans le document WO 99/38917. Les monomères principaux utilisés sont le styrène, le butadiène et l'acide acrylique dans des proportions telles que la température de transition vitreuse obtenue (Tg) est de 0°C.

20

La phase liquide est ensuite pompée et pulvérisée dans une tour de séchage (atomiseur) dans laquelle on introduit les ingrédients suivants à l'état sec :

- 12 % en poids de kaolin par rapport au poids total de la poudre sèche
- 1 % en poids de Sipernat D17 (silice) par rapport au poids total de la poudre sèche
- 1 % en poids de chaux par rapport au poids total de la poudre sèche

25

On obtient une poudre dont les particules ont un diamètre compris entre 70 et 150 µm.

Elle présente de bonnes qualités d'écoulement libre, elle ne motte pas dans des conditions normales de stockage.

30

**2) préparation de la composition de bitume**

Une masse de 50 g de bitume Shell 70-100, représentatif des bitumes européens de gamme moyenne est prélevée dans un fût, puis placée dans un bêcher de 250ml.

Ce b cher est chauffé jusqu'à 170 C, jusqu'à ce que le bitume soit totalement liquide. L'ajout de la poudre de polymère de l'étape a) est alors effectué, et le bitume est maintenu sous agitation pendant 20 minutes en maintenant la température entre 165 et 175  C.

- 5 Une agitation très lente est alors effectuée pendant 10 minutes dans la même gamme de température afin d'éliminer les bulles.

La quantité de poudre de l'exemple A-1 utilisée est de 1,5% en poids de poudre sèche par rapport au poids du bitume.

10

L'incorporation est aisée, il n'y a pas de dégagement de vapeur d'eau et la dispersion de la poudre dans la composition de bitume est aisée et rapide.

#### **Exemple B :  valuation des compositions de bitume**

15

##### **1- Préparation des éprouvettes**

- 20 Afin de pouvoir évaluer les compositions de bitume de l'invention, des essais sont réalisés sur la composition de bitume de l'exemple A-2, sur une composition de bitume sans ajout de poudre (témoin), sur des compositions de bitume dans lesquelles on a incorporé une dispersion aqueuse de polymère (latex), et sur des compositions de bitume dans lesquelles on a incorporé du polymère solide.

- 25 On se place pour la préparation des éprouvettes dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple A-2.

Les mélanges effectués sont préparés à partir de bitume Shell 70-100, représentatif des bitumes européens de gamme moyenne.

- 30 Une masse de 50 g de bitume est prélevée dans un fût, puis placée dans un b cher de 250ml. Ce b cher est chauffé jusqu'à 170 C, jusqu'à ce que le bitume soit totalement liquide. L'ajout de polymère sous forme de poudre ou de solide est alors effectué, et le bitume est maintenu sous agitation pendant 20 minutes en maintenant la température

entre 165 et 175° C. Une agitation très lente est alors effectuée pendant 10 minutes dans la même gamme de température afin d'éliminer les bulles.

5 Les éprouvettes destinées aux essais mécaniques sont préparées en coulant à chaud le mélange dans un moule en silastène. On coule 3 éprouvettes en même temps pour éviter de réchauffer plusieurs fois le même échantillon et modifier ainsi son histoire thermique. Une fois le bitume coulé dans le moule, il est placé au réfrigérateur afin de rigidifier les éprouvettes pour permettre le démoulage sans risque de déformation à une température inférieure à -10°C pendant environ 30 minutes. Les éprouvettes rigidifiées sont alors  
10 démoulées.

Les produits évalués sont les suivants :

- La poudre de polymère de l'exemple A-1

15 - Poudre de caoutchouc

Les poudres de caoutchouc utilisées sont issues de pneumatiques (cryobroyage).

Une granulométrie a été testée : Poudre de 500 µm

20 **2- Description du test pour évaluer les propriétés mécaniques à froid des compositions de bitume par essai de rupture**

Le comportement mécanique à froid d'un matériau type bitume vers les basses températures, c'est-à-dire pour une température inférieure à sa température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), est un comportement de type élastique fragile.

25

Le comportement fragile se caractérise par une rupture brutale du matériau.

Le comportement mécanique du bitume est approchée par des essais de flexion 3 points sur des éprouvettes parallélépipédiques.

30 Les éprouvettes de bitume ont été coulées à chaud dans un moule silicone, et rigidifiées à basse température avant démoulage. Les éprouvettes sont parallélépipédiques et possèdent les dimensions suivantes :

$$l = 11 \text{ cm}$$

$$d = 1 \text{ cm}$$

$$w = 1 \text{ cm}$$

Les essais sont réalisés dans une enceinte à une température de  $-30^{\circ}\text{C}$  reproduisant des conditions extrêmes d'utilisation du bitume. De plus, cette température est légèrement inférieure à la température de transition vitreuse du bitume.

Les éprouvettes sont stabilisées à  $-30^{\circ}\text{C}$  pendant 15 minutes puis, l'essai de flexion est lancé. On compare pour chaque type de bitume modifié les valeurs de la force maximale atteinte.

Pour chaque bitume modifié six éprouvettes ont été cassées (à  $-30^{\circ}\text{C}$ ) et la moyenne des contraintes maximales atteintes est déterminée par la formule suivante :

$$\sigma = 3/2 * (F_l) / (d.w^2)$$

15

La contrainte maximale moyennée est indiquée dans le tableau I ci-dessous :

**Tableau I**

Type du bitume	Résistance mécanique à $-30^{\circ}\text{C}$ (Mpa)
Shell pur (témoin)	0.5
Shell + 1.5 % poudre de l'exemple A-1	2.75
Shell + 1% caoutchouc 500 $\mu\text{m}$	0.85

20

L'ajout de polymère dans les bitumes conduit à une augmentation de la contrainte de rupture à froid, ce qui signifie une meilleure résistance du liant aux basses températures. Cependant, le comportement du matériau reste toujours fragile.

Les essais mécaniques confirment la très bonne influence des poudres de latex sur le bitume. En effet, aux basses températures, l'ajout de poudre de latex permet d'augmenter la résistance à froid.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour améliorer les propriétés physico-chimiques du bitume caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de poudre de polymère à la composition de bitume, ladite poudre présentant un diamètre de particules compris entre 1 et 150  $\mu\text{m}$ .  
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la poudre de polymère est préparée à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, qui peut être choisi parmi le styrène, le butadiène, les esters acryliques et/ou méthacryliques d'alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ , les esters vinyliques, l'acrylamide et/ou le méthacrylamide, et leurs dérivés alkyle en  
10  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ .
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la poudre de polymère est préparée à partir de monomère comprenant au moins du styrène et du butadiène.  
15
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la poudre de polymère est préparée à partir d'au moins un monomère additionnel ayant un ou des groupe(s) fonctionnel(s) choisis parmi les groupes carboxy, anhydride d'acide, hydroxy, amide, amino et glycidyle.  
20
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la poudre de polymère est préparée à partir d'au moins un monomère additionnel choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide mésaconique, l'acide  
25 glutaconique ou leurs mélanges.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la poudre de polymère est préparée à partir d'au moins les monomères styrène, butadiène, et acide acrylique.  
30
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la poudre de polymère est préparée à partir d'un mélange de monomères, comportant 92 à

99,9 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, et 0,1 à 8 %, et plus particulièrement 2 à 5 % en poids d'au moins un monomère à fonction carboxylique.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la poudre de polymère est préparée à partir d'un mélange de monomères à insaturation éthylénique sont choisies de façon à obtenir un polymère dont la température de transition vitreuse est comprise entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $+35^{\circ}\text{C}$ .

10 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la température de transition vitreuse est comprise entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $+5^{\circ}\text{C}$ .

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la température de transition vitreuse est comprise entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $+1^{\circ}\text{C}$ .

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la poudre de polymère contient en outre une quantité suffisante d'un polypeptide contenant de 2 à 100 acides aminés.

20 12. Procédé selon la revendications 11, caractérisé en ce que le polypeptide est choisi parmi le glutamate de sodium, l'aspartate de sodium, ou l'hydroxyglutamate de sodium.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce le polypeptide est incorporé dans une quantité comprise entre 2 à 40 parties en poids pour 100 parties en poids de poudre de polymère.

30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la poudre de polymère contient en outre une quantité suffisante d'un composé hydrosoluble (C) choisi parmi les sucres et leurs dérivés et/ou les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la poudre de polymère contient en outre une quantité suffisante d'un acide aminé (D), ou ses dérivés.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'acide aminé (D) ou ses dérivés sont choisis parmi l'arginine, la lysine, l'histidine, l'acide glutamique, l'acide aspartique, l'acide hydroxyglutamique, le glutamate de sodium, l'aspartate de sodium, et  
5 l'hydroxyglutamate de sodium.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la poudre de polymère contient en outre une quantité suffisante d'une charge minérale en poudre (F), de granulométrie inférieure à 20  $\mu\text{m}$ .

10

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que la quantité de poudre de polymère introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,5 et 20% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume.

15

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la quantité de poudre de polymère introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,5 et 10% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 ou 19, caractérisé en ce que la quantité de poudre de polymère introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,5 et 3% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que le bitume est choisi parmi les bitumes naturels, les pyrobitumes, les bitumes artificiels ou leurs mélanges.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le bitume est choisi parmi  
30 l'asphalte ou la malthe.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce que le bitume choisi est l'asphalte.

24. Procédé pour améliorer les propriétés physicochimiques de la composition de bitume comprenant les étapes suivantes :

1-on chauffe la composition de bitume à une température comprise entre 140 et 190°C ;

- 5 2-on ajoute une quantité suffisante de poudre de polymère dont la granulométrie est comprise entre 1 et 150  $\mu\text{m}$  à la composition de bitume de l'étape 1 sous agitation.

25. Composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.

10

26. Procédé de préparation d'enrobés à chaud caractérisé en ce que on met en œuvre le procédé de la revendication 24 auquel on ajoute une étape supplémentaire au procédé précédent qui consiste à ajouter sous agitation et à une température comprise entre 140 et 190°C des agrégats dans la composition de bitume.

15

27. Procédé de préparation d'enrobés à froid comprenant les étapes suivantes :

1- On incorpore une quantité suffisante de poudre de polymère dans une émulsion de bitume sous agitation à température ambiante ;

- 20 2-on épand l'émulsion obtenue à l'étape 1 sur une route pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape 1;

3-on épand les agrégats et charges au-dessus de la couche obtenue à l'étape 2 sous forme d'une couche uniforme;

4-on casse l'émulsion de bitume.

- 25 28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que la quantité de poudre de polymère introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,5 et 20% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume.

- 30 29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que la quantité de poudre de polymère introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,5 et 10% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume.



30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29, caractérisé en ce que la quantité de poudre de polymère introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,5 et 3% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT 03/01706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L95/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 544 690 A (LADISH DOUGLAS J) 1 October 1985 (1985-10-01) column 4, line 38-55 ---	
A	US 3 897 380 A (WALASCHEK JOHN P) 29 July 1975 (1975-07-29) ---	
A	US 4 485 201 A (DAVIS FRED R) 27 November 1984 (1984-11-27) column 2, line 65 -column 4, line 10 ---	
A	FR 2 537 982 A (TOYO SODA MFG CO LTD) 22 June 1984 (1984-06-22) claims -----	

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2003

Date of mailing of the international search report

30/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 03/01706

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4544690	A	01-10-1985	NONE	
US 3897380	A	29-07-1975	US 3835117 A	10-09-1974
US 4485201	A	27-11-1984	NONE	
FR 2537982	A	22-06-1984	JP 59113057 A	29-06-1984
			CA 1198850 A1	31-12-1985
			DE 3346212 A1	05-07-1984
			FR 2537982 A1	22-06-1984
			GB 2133799 A , B	01-08-1984
			US 4511679 A	16-04-1985

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/01706

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08L95/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 544 690 A (LADISH DOUGLAS J) 1 octobre 1985 (1985-10-01) colonne 4, ligne 38-55 ---	
A	US 3 897 380 A (WALASCHEK JOHN P) 29 juillet 1975 (1975-07-29) ---	
A	US 4 485 201 A (DAVIS FRED R) 27 novembre 1984 (1984-11-27) colonne 2, ligne 65 -colonne 4, ligne 10 ---	
A	FR 2 537 982 A (TOYO SODA MFG CO LTD) 22 juin 1984 (1984-06-22) revendications -----	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 octobre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/10/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Leroy, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/JP 03/01706

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4544690	A	01-10-1985	AUCUN
US 3897380	A	29-07-1975	US 3835117 A 10-09-1974
US 4485201	A	27-11-1984	AUCUN
FR 2537982	A	22-06-1984	JP 59113057 A 29-06-1984
		CA 1198850 A1	31-12-1985
		DE 3346212 A1	05-07-1984
		FR 2537982 A1	22-06-1984
		GB 2133799 A ,B	01-08-1984
		US 4511679 A	16-04-1985